

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080340

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C08G 63/692

(21)Application number : 09-242664

(71)Applicant : SAITO KASEIHIN KENKYUSHO:KK  
SANKO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1997

(72)Inventor : SAITO TORANOSUKE  
HIRAYAMA TAKUMI  
SUMITOMO HIROSHI

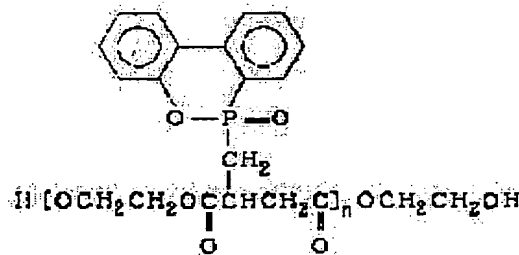
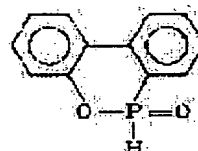
## (54) PRODUCTION OF FLAME-RETARDANT POLYESTER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently producing the subject polyester; by which properties for transportation, storing, and handling are improved by adding a specific organophosphorus compound to the reactive component in the manufacturing process of a specific polyester and copolycondensing the added product.

SOLUTION: (B) An phosphorus compound obtained by reacting (i) an organic phosphorus compound of formula I with (ii) itaconic acid and (iii) ethylene glycol by heating, and polycondensing the product by heating the reacted product and removing the component (iii) therefrom under a reduced pressure, and mainly represented by formula II [(n) is  $\geq 4$  in average] is added

to (A) a reactive component in the production process of a polyester preferably comprising a polyethylene terephthalate or polyethylene 2, 6-naphthalenedicarboxylate, and the added mixture is copolycondensed to provide the objective polyester in the method for producing the flame-retardant polyester. The component (i) is ordinary called 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

**THIS PAGE LEFT BLANK**

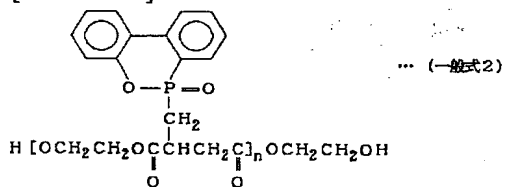
[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the fire-resistant polyester which the organic \*\*\*\* compound, the itaconic acid, and ethylene glycol which are expressed with a structure expression 1 are made to react to the bottom of heating, and is succeedingly characterized by adding and carrying out copolycondensation of the organic \*\*\*\* compound which was made to carry out a polycondensation and was obtained, and which is mainly expressed with a general formula 2 to the reaction component of the manufacture process of specific polyester while removing ethylene glycol under heating and reduced pressure.

[Formula 1]



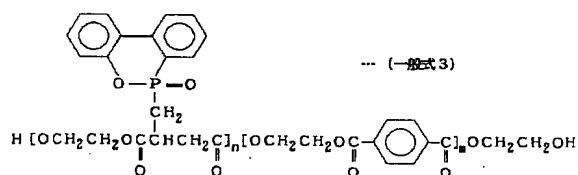
[Formula 2]



(However, the average of n is four or more.)

[Claim 2] Make the organic \*\*\*\* compound, the itaconic acid, and ethylene glycol which are expressed with a structure expression 1 react to the bottom of heating, and add a terephthalic acid or dimethyl terephthalate and esterification or an ester exchange reaction is made to perform succeedingly. After that The manufacture approach of the fire-resistant polyester characterized by adding and carrying out copolycondensation of the organic \*\*\*\* compound which was made to carry out copolycondensation and was obtained, and which is mainly expressed with a general formula 3 to the reaction component of the manufacture process of specific polyester, removing ethylene glycol under heating and reduced pressure.

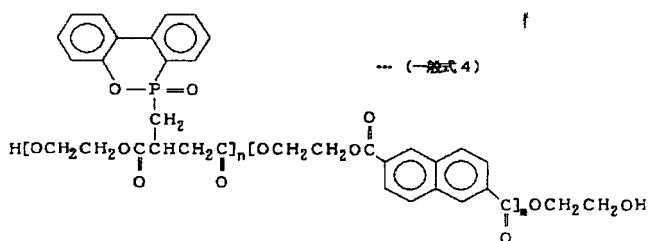
[Formula 3]



(However, the sum total of the average of n and m is four or more, and the relation of  $4 \leq n+m$  between the average of n and the average of m is.)

[Claim 3] The organic \*\*\*\* compound, the itaconic acid, and ethylene glycol which are expressed with a structure expression 1 are made to react to the bottom of heating. Add 2 and 6-dicarboxy naphthalene or dimethyl -2, and 6-naphthalenedicarboxylate, and esterification or an ester exchange reaction is made to perform. Then, after that The manufacture approach of the fire-resistant polyester characterized by adding and carrying out copolycondensation of the organic \*\*\*\* compound which was made to carry out copolycondensation and was obtained, and which is mainly expressed with a general formula 4 to the reaction component of the manufacture process of specific polyester, removing ethylene glycol under heating and reduced pressure.

[Formula 4]



(However, the sum total of the average of n and m is four or more, and the relation of  $2n \geq m$  between the average of n and the average of m is.)

[Claim 4] The manufacture approach of the fire-resistant polyester of claims 1-3 given [ each ] in a term that said specific polyester is polyethylene terephthalate or polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate.

[Claim 5] The manufacture approach of the fire-resistant polyester according to claim 2 which generates the organic \*\*\*\* compound which the organic \*\*\*\* compound, the itaconic acid, the ethylene glycol and the terephthalic acid, or dimethyl terephthalate of said structure expression 1 is made to react at once, and is similarly shown by said general formula 3.

[Claim 6] The manufacture approach of the fire-resistant polyester according to claim 3 which generates the organic \*\*\*\* compound which organic \*\*\*\* compound [ of said structure expression 1 ], itaconic-acid, ethylene glycol and 2, and 6-dicarboxy naphthalene or dimethyl -2, and 6-naphthalenedicarboxylate are made to react at once, and is similarly shown by said general formula 4.

[Claim 7] The manufacture approach of the fire-resistant polyester according to claim 1 which it is at the reaction termination time in the ester interchange machine or esterification machine for polyester manufacture in the manufacture process of said specific polyester in which the organic \*\*\*\* compound of said general formula 2 should be added, or at the polycondensation reaction initiation time in an autoclave.

[Claim 8] The manufacture approach of the fire-resistant polyester according to claim 2 which it is at the reaction termination time in the ester interchange machine or esterification machine for polyester manufacture in the manufacture process of said specific polyester in which the organic \*\*\*\* compound of said general formula 3 should be added, or at the polycondensation reaction initiation time in an autoclave.

[Claim 9] The manufacture approach of the fire-resistant polyester according to claim 3 which it is at the reaction termination time in the ester interchange machine or esterification machine for polyester manufacture in the manufacture process of said specific polyester in which the organic \*\*\*\* compound of said general formula 4 should be added, or at the polycondensation reaction initiation time in an autoclave.

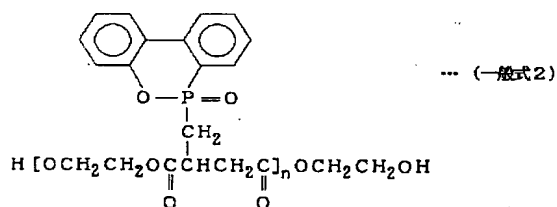
[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of fire-resistant polyester. Furthermore, it is related with the manufacture approach of the fire-resistant polyester characterized by adding and carrying out copolycondensation of the organic \*\*\*\* compound (a general formula 2, a general formula 3, or a general formula 4 being called hereafter.) mainly expressed with a general formula 2, a general formula 3, or a general formula 4 to a detail in the manufacture process of specific polyester, i.e., polyethylene terephthalate, or polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate, i.e., fire-resistant polyethylene terephthalate, fire-resistant polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate. In addition, in this invention, specific polyester is defined as being polyethylene terephthalate or polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate, and fire-resistant polyester is defined as being fire-resistant polyethylene terephthalate or fire-resistant polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate.

[0002]

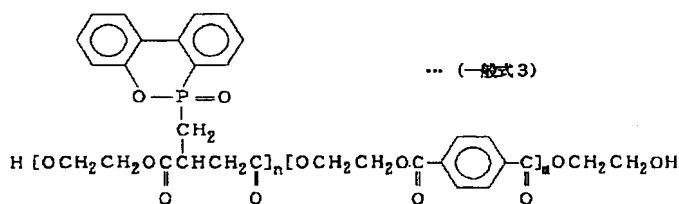
[Formula 5]



(However, the average of n is four or more.)

[0003]

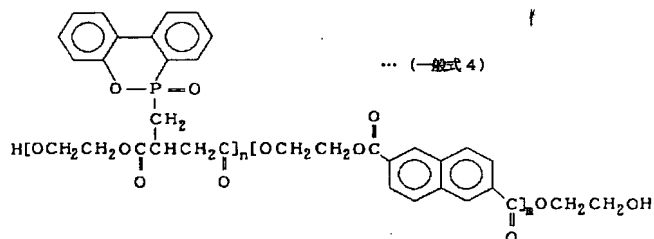
[Formula 6]



(However, the sum total of the average of n and m is four or more, and the relation of  $4n \geq m$  between the average of n and the average of m is.)

[0004]

[Formula 7]



(However, the sum total of the average of n and m is four or more, and the relation of  $2n \geq m$  between the average of n and the average of m is.)

[0005]

[Description of the Prior Art] One of the polyester called in this invention is usually called polyethylene terephthalate (PET), and it is widely known as an ingredient of a synthetic fiber or various mold goods, and is used. Since this synthetic fiber is equipped with the good property as fiber, such as big reinforcement, high thermal resistance, high Young's modulus, an outstanding dye affinity, outstanding aesthetic property, or outstanding endurance, garments are used also for the application of bedding, an interior, or a tire cord from the first. As mold goods, it is applied to applications, such as a photographic film, a bottle, or a machine part, taking advantage of properties, such as transparency which was excellent in polyethylene terephthalate, outstanding thermal resistance, or an outstanding mechanical strength. And with expansion of such a broad application, the manufacturing cost of polyester is also reduced gradually and it is growing up into one of the coal chemical products which is proud of a now the most general and large-scale volume.

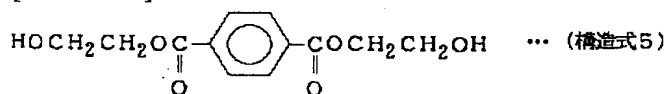
[0006] Other one is the polycondensation object of ethylene glycol and 2 and 6-dicarboxy naphthalene (2, 6-naphthalene dicarboxylic acid), and, generally it is called polyethylene -2 and 6-naphthalenedicarboxylate (PEN). Still bigger reinforcement, high thermal resistance, or the outstanding dimensional stability was accepted, and this was put in practical use as ingredients,

such as a film and mold goods, recently. This is only the structure where the terephthalic acid of polyethylene terephthalate was essentially replaced with 2 and 6-dicarboxy naphthalene, if it is called polyester, generally the former is pointed out, but since both are applied effectively, this invention includes front 2 persons in the range of the same polyester in this invention.

[0007] Usual polyethylene terephthalate is divided roughly and manufactured by the following two approaches. One of them is a longtime approach now called the ester interchange method. It is dimethyl terephthalate (it is called DMT or dimethyl terephthalate.) to the reaction machine first called the ester interchange machine. And ethylene glycol diester of a terephthalic acid which teaches the ethylene glycol of an excessive amount, is made to carry out a pyrogenetic reaction to the bottom of existence of a catalyst, and is mainly expressed with a structure expression 5 (a structure expression 5 is called hereafter.) After making it generate, it is the approach of moving a product to the polycondensation machine called the autoclave next, advancing a polycondensation reaction under heating and reduced pressure, and finally discharging and manufacturing the product of the hyperviscosity in an autoclave with a nitrogen gas pressure. It is an approach new in comparison, other one teaches the ethylene glycol of a terephthalic acid and an excessive amount to the reaction machine first called the esterification machine, and after carrying out a pyrogenetic reaction to the bottom of atmospheric pressure or pressurization and making a structure expression 5 generate under existence of a catalyst, it moves a product to the autoclave for polyester manufacture next, and manufactures it like a front method henceforth.

[0008]

[Formula 8]



Although the diol component which had some flexible structure as a crystallization accelerator may be added, the former terephthalic acid only replaced the manufacture approach of usual polyethylene -2 and 6-naphthalenedicarboxylate with 2 and 6-dicarboxy naphthalene, and, essentially, it is manufactured by the almost same approach as polyethylene terephthalate.

[0009] In addition, "the manufacture processes of polyester" called in this invention is all chemical or physical processes finished with the polycondensation machine which begins from the ester interchange machine or esterification machine used in manufacture of polyester, and is called the autoclave. Moreover, although polyester is recently manufactured also by the continuous approach, since the principle is completely the same, they are all the processes of the polyester manufacture which begins from an ester interchange or esterification also in such a case, and is finished with a polycondensation.

[0010] In order that fire-resistant polyester may answer the demand of flameproofing of the synthetic fiber which started around in Showa 45 (1970), it inquires widely, and the fire-resistant polyester of a current copolycondensation mold is completed after many changes.

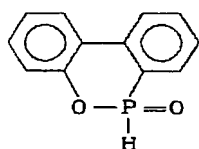
[0011] About fire-resistant polyethylene terephthalate It is the organic \*\*\*\* compound (a structure expression 1 is called hereafter.) expressed with a structure expression 1 as a flame retarder used from the former as indicated by JP,52-47891,A, the 52-91878 official report, the 52-97981 official report, the 52-98089 official report, etc. An itaconic acid and the organic \*\*\*\* compound which obtains, is made to carry out the pyrogenetic reaction of the ethylene glycol, and is obtained and which is shown mainly with a structure expression 6 (a structure expression 6 is called hereafter.) An ethylene glycol solution is common and fire-resistant polyester is manufactured by adding and carrying out the copolycondensation reaction of this in the manufacture process of the aforementioned polyester. And it is added and copolycondensation of the ethylene glycol solution of a structure expression 6 is carried out so that fire-resistant polyester paste \*\*\*\*\* finished may become 0.3 thru/or 1.0%.

[0012] Also about fire-resistant polyethylene -2 and 6-naphthalenedicarboxylate, the ethylene glycol solution of a structure expression 6 is used as a flame retarder, and is usually completely manufactured by the same approach with the former as indicated by JP,7-97436,A.

[0013] And since the structure expression 6 as a flame retarder has the property by which copolycondensation is easily carried out to polyester, the fire-resistant polyester which used this has the advantage manufactured in the manufacture process of polyester by carrying out copolycondensation without modification of conditions as well as usual polyester that what is necessary is just to add this flame retarder. Moreover, it is told that it is the most desirable stage at the reaction termination [ in an ester interchange machine or an esterification machine ], or reaction initiation time in an autoclave that these copolycondensation types of flame retarder is added in the manufacture process of polyester.

[0014]

[Formula 9]

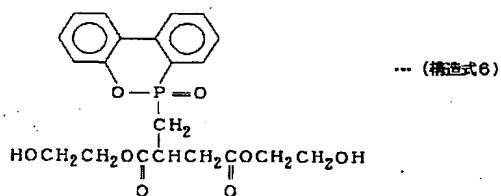


... (構造式1)

[0015]

[Formula 10]





[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A structure expression 6 will be the difficult liquid with very high viscosity of handling, if it isolates, and the conventional flame retarder which made this the principal component is stored [ it is usually manufactured as a solution of ethylene glycol, is conveyed, and ] and used. And although this solution contains the ethylene glycol of a considerable amount, since it is still a liquid with fairly high viscosity, it is necessary to heat at 50 degrees C or more on the occasion of that handling, and to reduce viscosity. Moreover, since it is specified as the fourth kind of the dangerous substance, and the third petroleum in Fire Service Law, regulation of Fire Service Law must be followed on the occasion of transportation, storage, and handling, and there is much trouble. Furthermore, 4 thru/or 5%, and since this flame-retarder paste \*\*\*\*\* is low, it cannot disregard the transportation cost per \*\*\*\* unit, either.

[0017] The first purpose of this invention the ethylene glycol solution of a structure expression 6, removing ethylene glycol under heating and reduced pressure By using the content which is the product which carried out the polycondensation reaction and which is not needed quantity, and the general formula 2 with high softening temperature as a flame retarder It is improving the transportation which was the fault of the conventional liquid flame retarder, storage, and a handling family name, and increasing the efficiency of manufacture of fire-resistant polyester, maintaining the advantage of the outstanding copolycondensation nature with the polyester which the structure expression 6 had. Moreover, the same is said of a general formula 3 or a general formula 4.

[0018] The second purpose is raising the productivity of fire-resistant polyester by increase of the volume per batch in manufacture of polyester, and compaction of the copolycondensation time amount which per batch takes by using the flame retarder of the solid-state with a high \*\*\*\* content from which the ethylene glycol of the amount of surpluses contained in the conventional liquid flame retarder was removed.

[0019]

[Means for Solving the Problem] Make the organic \*\*\*\* compound, the itaconic acid, and the ethylene glycol which are shown with a structure expression 1 react to the bottom of heating according to this invention, and the manufacture approach of the fire-resistant polyester which

consists of adding and carrying out copolycondensation of the organic \*\*\*\* compound which was made to carry out a polycondensation and was obtained, and which is mainly expressed with a general formula 2 to the manufacture process of the polyester chosen from polyethylene terephthalate and polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate is offered succeedingly, removing ethylene glycol under heating and reduced pressure.

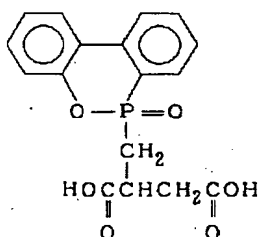
[0020] Moreover, the organic \*\*\*\* compound which is expressed with a structure expression 1 according to another aspect of affairs of this invention, Make an itaconic acid and ethylene glycol react to the bottom of heating, and add a terephthalic acid or dimethyl terephthalate and esterification or an ester exchange reaction is made to perform succeedingly. After that Removing ethylene glycol under heating and reduced pressure, carried out copolycondensation and were obtained. The organic \*\*\*\* compound mainly expressed with a general formula 3 is added in the manufacture process of the polyester chosen from polyethylene terephthalate and polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate. The manufacture approach of the becoming fire-resistant polyester is offered by carrying out copolycondensation.

[0021] Moreover, the organic \*\*\*\* compound which is expressed with a structure expression 1 according to still more nearly another aspect of affairs of this invention, An itaconic acid and ethylene glycol are made to react to the bottom of heating. Succeedingly Add 2 and 6-dicarboxy naphthalene or dimethyl -2, and 6-naphthalenedicarboxylate, and esterification or an ester exchange reaction is made to perform. After that Removing ethylene glycol under heating and reduced pressure, carried out copolycondensation and were obtained. The manufacture approach of the fire-resistant polyester which consists of adding and carrying out copolycondensation of the organic \*\*\*\* compound mainly expressed with a general formula 4 to the manufacture process of the polyester chosen from polyethylene terephthalate and polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate is offered.

[0022] The structure expression 1 is called 9 and 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphorphenanthrene-10-oxide, and is usually a white solid-state whose melting point is 117 degrees C. This is manufactured considering a 2-hydroxy biphenyl and 3 chlorination \*\*\*\* as a raw material, and has the application as a raw material of the stabilizer of a high molecular compound, or a flame retarder. Moreover, this carrying out an addition reaction to an itaconic acid, and generating the organic \*\*\*\* compound (a structure expression 7 being called hereafter.) expressed with a structure expression 7 is known. And theoretically, like the structure expression 6, as a flame retarder of polyester, since some problem is in things and manufacture with the purification difficult although it should be used, current [ most ] are not used for the structure expression 7.

[0023]

[Formula 11]



... (構造式7)

Addition with a general formula 1 and an itaconic acid is exothermic reaction, and advances smoothly at 120 thru/or 130 degrees C. However, the structure expression 7 has the melting point near 200 degree C, and since a structure expression 7 deposits during a reaction under the most desirable temperature for a reaction, if a solvent does not exist, it cannot perform smoothly the addition reaction of a structure expression 1 and an itaconic acid. Therefore, usually it is carried out to the bottom of existence of ethylene glycol, a structure expression 7 is esterified at once, and the addition reaction of a structure expression 1 and an itaconic acid is guided even to a structure expression 6. The ethylene glycol used here also has the purpose for which the viscosity of a reaction mixture is reduced, and is 2.5 thru/or the amount of 3.5 times to the amount of theory of a structure expression 6. In addition, the amount used is [ come / the amount of theory of the general formula 2 which is a flame retarder concerning this invention / ] equivalent to 5 thru/or the amount of 7 times, if. The ethylene glycol solution of a structure expression 6 does not have 5, makes a structure expression 1, an itaconic acid, and ethylene glycol react at about 120 to 200 degrees C for 10 hours, and is manufactured. Usually, the product obtained is 60% or less of ethylene glycol solution of a structure expression 6.

[0024] Therefore, the conventional liquid flame-retarder paste \*\*\*\*\* finished by doing in this way was low, and had to teach [ rather than ] a lot of flame retarders with the superfluous ethylene glycol which should be removed at the end on the occasion of manufacture of fire-resistant polyester. Since this was also the factor which reduces the volume efficiency of an autoclave and usually needed to remove the excessive ethylene glycol contained in the flame retarder, it had also become the element with which the time amount which a copolycondensation reaction takes is delayed.

[0025] However, the ethylene glycol solution of a structure expression 6, removing ethylene glycol under heating and reduced pressure The \*\*\*\* content flame retarder which consists of a general formula 2 which is made to carry out a polycondensation reaction and is obtained is a solid-state with softening temperature high in comparison. 8.3% and the high thing also of that \*\*\*\* content are the descriptions, and when this flame retarder is used for manufacture of fire-resistant polyester, it compares with the conventional approach. Since the tooth space of an autoclave is not occupied unnecessarily, the amount of manufactures of the fire-resistant polyester per batch is increased, and time amount required for removal of excessive ethylene

glycol is also shortened. Therefore, the productivity of fire-resistant polyester improves.

[0026] Removing ethylene glycol, after adding ethylene glycol to the ethylene glycol solution of a structure expression 6 if required for the terephthalic acid or the dimethyl terephthalate pan, and making esterification or an ester exchange reaction perform, a copolycondensation reaction can be carried out and the general formula 3 which is one of the flame retarders concerning this invention can be manufactured. Although it is natural, the content which does not get among a flame retarder falls, so that the component of the terephthalic acid of a general formula 3 increases. However, the flame retarder which already carried out copolycondensation of the terephthalic acid is only needed for a large quantity, and even if it uses this, the fall of the productivity of fire-resistant polyester is not seen. Therefore, it is added in the manufacture process of polyester like the flame retarder which consists of a general formula 2, and the flame retarder which consists of this general formula 3 can also be used for the purpose which manufactures fire-resistant polyester more efficiently.

[0027] Moreover, if required for 2 and 6-dicarboxy naphthalene or dimethyl -2, and 6-naphthalenedicarboxylate pan, ethylene glycol will be added to the ethylene glycol solution of a structure expression 6, and if copolycondensation is carried out like the former, the flame retarder which consists of a general formula 4 will be manufactured. And the general formula 4 also has the same purpose as a general formula 3, and can use it for manufacture of fire-resistant polyester.

[0028] Usually, although it is most desirable that a general formula 4 is used for fire-resistant polyethylene terephthalate by fire-resistant polyethylene -2 and 6-naphthalenedicarboxylate, respectively as for a general formula 3, in this invention, the limitation is not required.

[0029] It does not correspond to the dangerous substance of Fire Service Law, but in the transportation, storage, and handling, each is the vitrified high solid-state of softening temperature, and they are [ a general formula 2, a general formula 3, and a general formula 4 are also very safe and ] also simple.

[0030] If a catalyst exists when making a polycondensation reaction perform and manufacturing a general formula 2, removing ethylene glycol for the ethylene glycol solution of a structure expression 6 under heating and reduced pressure, a reaction is accelerated and the molecular weight of a general formula 2 can be increased to compaction and coincidence of reaction time. This thing is being able to say similarly also when manufacturing a general formula 3 or a general formula 4.

[0031] Generally, as a catalyst of the polycondensation reaction of polyester, metal catalysts, such as an antimony trioxide, a germanium dioxide, calcium acetate, cobaltous acetate, manganese acetate, or zinc acetate, are used by two or more sorts in many cases, being mixed. Since all the catalysts currently used at the time of polyester manufacture are effective even if it

also fortunately faces manufacture of a general formula 2, a general formula 3, and a general formula 4, if the catalyst of the same class is used, there is little concern which evil produces on the occasion of manufacture of fire-resistant polyester.

[0032] If the ethylene glycol solution of a structure expression 6 is heated and the reaction inside of a plane is made reduced pressure, ethylene glycol will boil and it will be removed out of a system. With removal of ethylene glycol, a stoichiometry-balance shifts, as the correction action, self-condensation of the structure expression 6 is carried out, and it generates ethylene glycol further. If the generated ethylene glycol is also united and removed, a polycondensation reaction will progress, molecular weight will increase and the flame retarder which consists of a general formula 2 will be generated. For temperature, as the last reaction condition at this time, 200 thru/or 250 degrees C, and a degree of vacuum are [ 0.01 thru/or 3Torr(s), and reaction time ] 3 thru/or 20 hours.

[0033] If a catalyst exists here, the time amount which a polycondensation reaction takes will be shortened and the general formula 2 with more big molecular weight will be obtained. As a catalyst actually used, a  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(AcO)}_2$  calcium system, A  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(AcO)}_2$  Mn system, a  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(AcO)}_2\text{Co}$  system, Although a  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(AcO)}_2$  Zn system, a  $\text{GeO}_2\text{-(AcO)}_2$  calcium system, a  $\text{GeO}_2\text{-(AcO)}_2$  Mn system, a  $\text{GeO}_2\text{-(AcO)}_2$  Co system, or a  $\text{GeO}_2\text{-(AcO)}_2$  Zn system is mentioned In addition, all the catalysts used at the time of the polycondensation of polyester may be used.

[0034] moreover, the ethylene glycol solution of a structure expression 6 -- for example, the catalyst of dimethyl terephthalate and a  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(AcO)}_2$  Zn system -- if still more nearly required -- ethylene glycol -- in addition, if mixture is made into about 200 degrees C, the ester exchange reaction of dimethyl terephthalate and ethylene glycol will advance, and a methanol will be generated. A methanol is distilled by generation and coincidence reaction outside the plane. A copolycondensation reaction is advanced making the reaction inside of a plane reduced pressure, and removing ethylene glycol, if generation of a methanol is completed. The last reaction condition is the same as that of a general formula 2, and the content flame retarder which is the softening temperature which consists of a general formula 3 and which is not needed quantity is manufactured.

[0035] Furthermore, a structure expression 1, itaconic-acid ethylene glycol and a terephthalic acid, or dimethyl terephthalate is made to react at once, it is also possible to manufacture a general formula 3 and this is also included by the range of this invention. If the dimethyl terephthalate used by manufacture of a general formula 3 is replaced with dimethyl -2 and 6-naphthalenedicarboxylate also about manufacture of a general formula 4, it will be carried out in similarity with the former.

[0036] The sum total of the average of n and m of the average of n of a general formula 2 and a

general formula 3, or a general formula 4 is four or more. With [ the sum total of these averages or the average ] four [ less than ], since the softening temperature of the flame retarder which consists of a general formula 2, a general formula 3, and a general formula 4 does not become high enough, but causes and agglomerates blocking during the transportation or storage and changes to the difficult aspect of handling, it is not desirable. The sum total of the average of n and m of the average of n of a general formula 2 and a general formula 3, or a general formula 4 is ten or more still more preferably six or more more preferably. And it is not necessary to prepare an upper limit in the sum total of the average of n and m of the average of n of a general formula 2 and a general formula 3, or a general formula 4, and even if it is the product of the highest numeric value acquired by the usual synthetic approach, any trouble cannot be found in the purpose of this invention, and it can be used for it. Incidentally the highest of the average of n of the general formula 2 obtained by the usual synthetic approach was about 40, and the highest of the sum total of the average of n and m of a general formula 3 or a general formula 4 was about 90.

[0037] Moreover, the relation of  $4n \geq m$  between n and m of a general formula 3 is, and the relation of  $2n \geq m$  between n and m of a general formula 4 is. If flame-retarder paste \*\*\*\*\* of these relation decreases also in remainder, it is the prepared limit and some can also make the purpose of increase in efficiency a sacrifice from the consideration by which the increase in efficiency of the fire-resistant polyester manufacture made into the purpose of this invention is spoiled, even if this limit is out of range, fire-resistant polyester will be smoothly manufactured like this invention.

[0038] Conventionally, mixing the ethylene glycol solution of a structure expression 5 and a structure expression 6, and removing ethylene glycol under heating and reduced pressure in an autoclave, copolycondensation of the fire-resistant polyethylene terephthalate is carried out, and it is manufactured. In addition, as for the catalyst for a polycondensation reaction, it is common to be added in case a structure expression 5 is prepared beforehand, and it is rare to add a catalyst anew at the time of copolycondensation. While 260 thru/or 295 degrees C, and a degree of vacuum are performed under the conditions of 0.01 thru/or 3Torr(s) and temperature looks at increase of the churning torque of a reaction machine, as for the copolycondensation reaction, the terminal point of a reaction is decided. Generally, with fire-resistant extent as which the flame retarder used is required, the addition is adjusted so that the content which does not get among fire-resistant polyethylene terephthalate may be finished to 0.3 thru/or 1.0%.

[0039] However, even if it uses the general formula 2, the general formula 3, or general formula 4 of this invention as a flame retarder, fire-resistant polyester can be manufactured completely like the conventional approach. That is, the general formula 2, the general formula 3, or general formula 4 of an initial complement is added to a structure expression 5 or JI (hydroxyethyl) -2,

and 6-naphthalenedicarboxylate, copolycondensation is carried out like the manufacture approach of usual polyester, and fire-resistant polyester is manufactured. If finished fire-resistant polyester beam \*\*\*\*\* is fixed, no matter it may make full use of what analysis means, it is undistinguishable at all also by this invention approach which used the conventional approach which used the structure expression 6 as a flame retarder or the general formula 2, the general formula 3, or the general formula 4. This is understood to be because for the rearrangement of a general formula 2, a general formula 3, or the general formula 4 to be carried out by depolymerization or the ester exchange reaction into polyester in the manufacture process of polyester.

[0040] As a copolymerization mold paste \*\*\*\*\* flame retarder of polyester, the organic \*\*\*\* compound expressed with the structure expression 8 or structure expression 9 other than a structure expression 6 is known conventionally.

[0041]

[Formula 12]



[0042]

[Formula 13]



(However, phi shows a phenyl group.) If it is within limits which do not spoil copolymeric [ with the polyester in which the general formula 2, the general formula 3, or the general formula 4 also has these organic \*\*\*\* compounds / outstanding ], it can be used combining with the flame retarder concerning this invention, and the fire-resistant polyester of this invention can be manufactured convenient.

[0043] Furthermore, the flame retarder which is made to carry out copolycondensation of the organic compound of other ester plasticities, and is obtained and which starts this invention also what is usually called reforming polyester is used, and fire-resistant polyester can be manufactured similarly.

[0044]

[Example] In order to clarify this invention further, the example of manufacture of the flame retarder concerning this invention, the example of this invention, and the example of a comparison are given and explained. In addition, especially % in an example shall express weight %, unless it refuses.

9, and 1,297g (structure expression 1) (six mols) of 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphorphenanthrene-10-oxide and 1,241g (6x3.33 mols) of ethylene glycol were taught to the 4 opening flask made from hard glass of 3,000ml of content volume to which example of manufacture 1 stirrer, a thermometer, gas entrainment opening, and distillation opening were attached, and the flask was heated. Since 9 and 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphorphenanthrene-10-oxide dissolved in ethylene glycol when the temperature of contents became 100 degrees C, 796g (6x1.02 mols) of itaconic acids was added with stirring. The inside of a bond and a flask is made a pressure reducer through distillation opening of a flask at the vacua of 30Torr(s), and heating a flask was continued. Since it began to have boiled contents at about 115 degrees C, the distilling rate of distillation opening was adjusted so that only the water generated by the reaction might be removed. Then, whenever [ in a flask / reduced pressure ] is reduced gradually, it heated so that contents may be in an ebullition condition continuously at it and coincidence, and temperature was raised. Removing immediately, only the water generated in the meantime adjusted whenever [ reduced pressure ] so that the temperature of contents might become 200 degrees C of last. Taking 4 hours for the temperature of contents to become 185 degrees C, whenever [ last reduced pressure ] was 430Torr(s). Then, temperature rose with advance of a reaction and it amounted to 200 degrees C. After the temperature of contents became 185 degrees C, the water generated and distilled by the reaction about 6 hours after was exhausted. It considered that this was the ending point of a reaction, nitrogen gas was blown into the reaction machine, and the flask was returned to ordinary pressure. The reaction mixture was the ethylene glycol solution of a structure expression 6, and when cooling, it was a liquid with very high viscosity.

[0045] Whenever [ in a flask / reduced pressure ] was raised gradually, having added 100g of ethylene glycol which contains 0.25g (Sb 2O3) of antimony trioxides, and 2 Zn and {(AcO) 2H2 zinc-acetate O} 0.22 g in this, and keeping the inside of a flask at 200 degrees C, and it was made the vacuum of 1 or less Torr, adjusting so that ethylene glycol may distill smoothly. Temperature was raised to 220 degrees C, was continued, and ethylene glycol was made to distill here. Since the distillate of ethylene glycol decreased extremely about 5 hours after, under [ all / terminal point / of a reaction ]. Pressurizing flask contents for a while with nitrogen gas, it began to pass to the bat made from stainless steel, and it was solidified. This was a general formula 2 and was a vitrified solid-state with transparent light yellow. Moreover, 6,800 and the \*\*\*\* content of the average molecular weight which measured this softening temperature with 92 degrees C and gel permeation chromatography (GPC) were 8.31%. Therefore, the average of n of a general formula 2 was equivalent to 18.1.

[0046] In addition, in the determination of molecular weight in GPC, this product was carrying out amount content of the part which has deserted normal distribution in the low-molecular field



a little. It is guessed as it being existence of the acid anhydride of a structure expression 7 or the cyclic ester of a structure expression 7 and ethylene glycol. Therefore, properly speaking, it is more appropriate to a product to be expressed as "the organic \*\*\*\* compound mainly expressed with a general formula 2."

the example 1 of example of manufacture 2 manufacture -- the same -- 9, and 864.7g (four mols) of 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphorphenanthrene-10-oxide and 826.7g (4x3.33 mols) of ethylene glycol were taught to the 4 opening flask of 3,000ml of content volume, and the flask was heated. Stirring, since temperature became 100 degrees C and contents dissolved, 530.7g (4x1.02 mols) of itaconic acids was added, and the ethylene glycol solution of a structure expression 6 was prepared like the example 1 of manufacture.

[0047] Subsequently, 100g of ethylene glycol solutions which contained 776g of dimethyl terephthalate, 0.25g of antimony trioxides, and 0.22g of zinc acetate in this was added. Since the flask was heated, the temperature of contents became 130 degrees C and contents dissolved, it continued heating further with stirring. Whenever [ flask heating-and reduced pressure ] was adjusted so that the methanol which the temperature of contents generates by the reaction at 150 thru/or 200 degrees C might be removed smoothly. When generation of a methanol finished, the expenses [ degrees C / 200 ] of whenever [ in a flask / reduced pressure ] are covered gradually, and ethylene glycol was removed this time. When the last raised temperature gradually and became 220 degrees C, having made the inside of a flask into the vacuum of 1 or less Torr, and looking at the ebullition condition in a flask, it continued the copolycondensation reaction at the temperature for 5 hours. Then, since ethylene glycol stopped almost distilling, it is the bottom wholly as termination of a reaction. The bat made from stainless steel was made to discharge and cool and solidify contents by weak nitrogen pressure. The product was a general formula 3 and was the vitrified solid-state which wore the yellow taste slightly. The softening temperature was [ 9,800 and the \*\*\*\* content of 88 degrees C and average molecular weight ] 5.48%. Therefore, the sum total of the average of n and m of a general formula 3 was equivalent to 34.8, and  $\bar{n}=\bar{m}$ .

the example 1 of example of manufacture 3 manufacture -- the same -- 9, 605.3g (2.8 mols) of 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphorphenanthrene-10-oxide, and 868g (2.8x5 mols) of ethylene glycol were taught to the 4 opening flask of 3,000ml of content volume, and the flask was heated. Since contents dissolved when the temperature of contents became 100 degrees C, 368.7g (2.8x1.012 mols) of itaconic acids was added with stirring. The ethylene glycol solution of a structure expression 6 was obtained in the same way as the manufacture approach of the structure expression 6 of the example 1 of manufacture.

[0048] Here, 300g of ethylene glycol solutions containing 1,631.2g (2.8x3 mols) of dimethyl terephthalate, 0.35g of antimony trioxides, and 0.61g of zinc acetate was added. When flask

contents were made into 150 thru/or 200 degrees C, whenever [ heating and reduced pressure ] was adjusted and the ester exchange reaction was completed so that a methanol might distill smoothly. Then, ethylene glycol was gradually removed for whenever [ in a flask / reduced pressure ] with slight height, maintaining this temperature, and the copolycondensation reaction was advanced. By termination of a reaction, 220 degrees C took 5 hours to reaction temperature under the vacuum of 1 or less Torr. This product was a general formula 3 and softening temperature was [ 3.25% and the average molecular weight of 83.5 degrees C and a \*\*\*\* content ] 10,500. Therefore, the sum total of the average of n and m of a general formula 3 was equivalent to 44.3, and was  $3n=m$ .

the example 1 of example of manufacture 4 manufacture -- the same -- 9, 562.1g (2.6 mols) of 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphorphenanthrene-10-oxide, and 870.0g (2.6x5.4 mols) of ethylene glycol were taught to the 4 opening flask of 3,000ml of content volume, and the flask was heated. Since flask contents dissolved at about 90 degrees C, 342.4g (2.6x1.012 mols) of itaconic acids was added with stirring. The ethylene glycol solution of a structure expression 6 was obtained like the example 1 of manufacture.

[0049] Here, 300g of ethylene glycol solutions containing 2019.6g (2.6x4 mols) of dimethyl terephthalate, 0.35g of antimony trioxides, and 0.61g of zinc acetate was added, and the general formula 3 was obtained like the example 3 of manufacture after that. The softening temperature of a product was [ 2.72% and the average molecular weight of 83 degrees C and a \*\*\*\* content ] 11,300. Therefore, the sum total of the average of n and m of a general formula 3 was equivalent to 49.6, and was  $4n=m$ .

the example 1 of example of manufacture 5 manufacture -- the same -- the ethylene glycol solution of a structure expression 6 was obtained from 9, 864.7g (four mols) of 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphorphenanthrene-10-oxide, 826.7g (4x3.33 mols) of ethylene glycol, and 530.7g (4x1.02 mols) of itaconic acids completely like the example 2 of manufacture using the 4 opening flask of 3,000ml of content volume.

[0050] 100g of ethylene glycol solutions which contained dimethyl -, 977g (four mols) of 6-naphthalenedicarboxylate, 0.5g of antimony trioxides, and 0.87g of zinc acetate in this -- in addition, the organic \*\*\*\* compound which is equivalent to a general formula 4 in the same way as the example 2 of manufacture again was obtained. This was the vitrified solid-state which wore the yellow taste, and softening temperature was [ 5.02% and the average molecular weight of 96 degrees C and a \*\*\*\* content ] 10.500. Therefore, the sum total of the average of n and m was equivalent to 34.0, and  $n=m$ .

1,552g of dimethyl terephthalate, (eight mols), 1,141g (8x2.3 mols) of ethylene glycol, 0.12g of antimony trioxides, and 0.35g of zinc acetate were taught to the 4 opening flask made from hard glass of 3,000ml of content volume to which example 1 stirrer, a thermometer, gas entrainment

opening, and a fractionating tower were attached, and the flask was heated. The flask was heated further, stirring, since contents dissolved at 130 degrees C. Since the methanol distilled from the crowning of a fractionating tower by the reaction, only the methanol was removed. Since the temperature of contents rose and the distillate of a methanol stopped it very much at about 230 degrees C with advance of a reaction, under [ all / termination / of a reaction ]. This is the ethylene glycol solution of a structure expression 5.

[0051] 130g was taught to the autoclave for polyester polymerizations of 3,000ml of content volume of the general formula 2 which is the product of this whole quantity and the example 1 of manufacture. While heating an autoclave and raising the temperature of contents, the pressure in an autoclave is reduced gradually and ethylene glycol was removed smoothly. As the last reaction condition, the pressure completed 0.1 Torr(s) in 45 minutes, and 270 degrees C and time amount completed [ temperature ] the reaction. The intrinsic viscosity of the obtained fire-resistant polyester was 0.61, and the \*\*\*\* content was 0.64%.

200g of products which are  $n=m$  of the general formula 3 obtained in the example 2 of manufacture was added to the ethylene glycol solution of the structure expression 5 obtained completely like example 2 example 1, and fire-resistant polyester was again obtained like the example 1. Intrinsic viscosity was 0.61 and the \*\*\*\* content of this was 0.62%.

370g of products which are  $3n=m$  of the general formula 3 obtained in the example 3 of manufacture was added to the ethylene glycol solution of the structure expression 5 obtained completely like example 3 example 1, and fire-resistant polyester was again obtained like the example 1. Intrinsic viscosity was 0.62 and the \*\*\*\* content of this was 0.62%.

460g of products which are  $4n=m$  of the general formula 3 obtained in the example 4 of manufacture was added to the ethylene glycol solution of the structure expression 5 obtained completely like example 4 example 1, and fire-resistant polyester was again obtained like the example 1. Intrinsic viscosity was 0.60 and the \*\*\*\* content of this was 0.62%.

Dimethyl -2, 1,586g (6.5g) of 6-naphthalenedicarboxylate, 967g of ethylene glycol, 0.35g, and 0.38g of antimony trioxides were taught to the 4 opening flask of the 3,000ml of the same content volume as the example 1 of example 5 manufacture, and the flask was heated. Since temperature amounted to 160 degrees C and contents dissolved, it began to stir. Immediately, since the methanol distilled, temperature was raised gradually, removing this, the distillate of a methanol finished with 230 degrees C, and the reaction was completed. Products are mainly JI (hydroxyethyl) -2 and 6-naphthalenedicarboxylate.

[0052] While teaching the general formula 2 obtained in the whole quantity of a top Norio product, and the example 1 of manufacture to the autoclave for [ 130g, 45g (0.232 mols) of tetraethylene glycols, and 0.33g of trimethyl phosphate ] polyester manufacture of 3,000ml of content volume, heating an autoclave and raising the temperature of contents gradually, the

internal pressure of an autoclave is reduced gradually and ethylene glycol is removed. For temperature, 285 degrees C and a pressure were [ 0.1Torr(s) and the time amount of the last conditions of a reaction ] 40 minutes. The intrinsic viscosity of the obtained fire-resistant polyester was 0.40, and the \*\*\*\* content was 0.62%.

The product which consists of JI (hydroxyethyl) -2 and 6-naphthalenedicarboxylate was mainly obtained completely like example 6 example 5.

[0053] 225g, 45g of tetraethylene glycols, and 0.33g of trimethyl phosphate were taught to the autoclave for the general formula 4 ( $n=m$ ) obtained in the whole quantity of this product, and the example 5 of manufacture, and fire-resistant polyester was again obtained like the example 5. This intrinsic viscosity was 0.39 and the \*\*\*\* content was 0.61%.

Instead of the 130g general formula 2 used in the example of comparison 1 example 1, fire-resistant polyester was obtained almost like the example 1 except having used 240g (\*\*\*\* content: 4.5%) of ethylene glycol solutions of a structure expression 6. Reaction end time required 65 minutes. The intrinsic viscosity was 0.61 and the \*\*\*\* content was 0.63%.

Instead of the 130g general formula 2 used in the example of comparison 2 example 5, fire-resistant polyester was obtained almost like the example 5 except having used 240g (\*\*\*\* content: 4.5%) of ethylene glycol solutions of a structure expression 6. Reaction end time required 60 minutes. The intrinsic viscosity was 0.40 and the \*\*\*\* content was 0.62%.

The yarn which carried out spinning extension and obtained the fire-resistant polyester obtained in example 7 example 1 thru/or the example 6 and the example 1 of a comparison thru/or the example 2 of a comparison, the usual polyethylene terephthalate (PET) which does not contain \*\*\*\* and usual polyethylene -2, and 6-naphthalenedicarboxylate (PEN) with the conventional method was made into stockinet, and the 1g was put into the wire coil with a die length of 10 centimeters. This was held at the include angle of 45 degrees, and it lit from the lower limit. When flame was removed and a sample digested, ignition was repeated again, and the count of the ignition which required all of samples for burning was measured. About one sample, the same measurement was performed by a unit of 5 times, and it considered as fire-resistant evaluation. The result is shown in Table 1.

[0054]

[Table 1]

表

	固有粘度	りん含量 (%)	難燃性 (回)
実施例 1	0.61	0.64	4~5
# 2	0.61	0.62	4~5
# 3	0.62	0.62	4~5
# 4	0.60	0.62	4~5
# 5	0.40	0.62	4~5
# 6	0.39	0.61	4~5
比較例 1	0.61	0.63	4~5
# 2	0.40	0.62	4~5
PET	0.60	0.00	1~2
PEN	0.39	0.00	1~2

[0055]

[Effect of the Invention] The fire-resistant polyester by this invention approach of of the fire-resistant evaluation result of an example 7 to an example 1 thru/or an example 6 and the fire-resistant polyester by the conventional approach of the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison were efficiently equivalent as a fire-resistant polymer.

[0056] As effectiveness of the manufacture approach, quantity for manufacture of fire-resistant polyester moreover, by using the general formula (2) which are the content which is not needed and the vitrified solid-state which has high softening temperature, (3), and (4) as a flame-retarder component The transportation, storage, and handling nature are improved and the productivity of fire-resistant polyester can be further raised by increase of the volume per batch in manufacture of fire-resistant polyester, and compaction of the polycondensation time amount which per batch takes.

**THIS PAGE LEFT BLANK**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80340

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 8 G 63/692

識別記号

F I  
C 0 8 G 63/692

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-242664

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月8日

(71) 出願人 597128635  
有限会社斉藤化成成品研究所  
大阪府茨木市山手台5丁目17番21号  
(71) 出願人 000144290  
株式会社三光開発科学研究所  
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号  
(72) 発明者 齊藤 寅之助  
大阪府茨木市山手台5丁目17番21号  
(72) 発明者 平山 卓美  
滋賀県守山市下之郷町657番1号 株式会  
社三光開発科学研究所内  
(74) 代理人 弁理士 山下 穰平

最終頁に続く

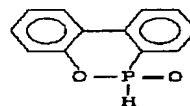
(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル製造方法

(57) 【要約】

【課題】 反応性含りん難燃剤を使用して、難燃性ポリエステルを製造するにあたり、該難燃剤の輸送、貯蔵、取り扱い性が改良され、さらに難燃性ポリエステル製造におけるバッチ効率の向上及び反応時間の短縮が可能となり、工業的に有利な難燃剤を提供する。

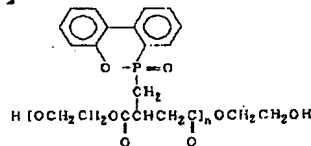
【解決手段】 (1) 構造式1で表わされる有機りん化合物、イタコン酸及びエチレングリコールを重縮合させて得られる一般式2で表わされる化合物、(2) 一般式2で表わされる化合物にさらに引き続きテレフタル酸又はそのジメチルエステルを共重縮合させて得られる化合物、(3) 或いは一般式2で表わされる化合物にさらに引き続き2, 6-ジカルボキシナフタリン又はそのジメチルエステルを共重縮合させて得られる化合物、のいずれか1種又はそれ以上を難燃性ポリエステルの製造過程で添加して、共重縮合せしめる。

【化14】



... (構造式1)

【化15】

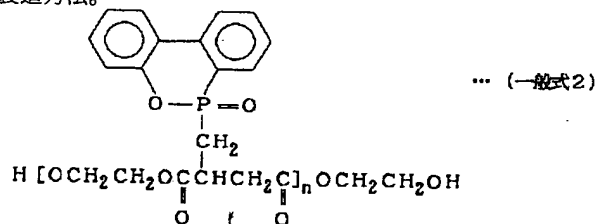


... (一般式2)

(但し、nの平均値は4以上である。)

## 【特許請求の範囲】

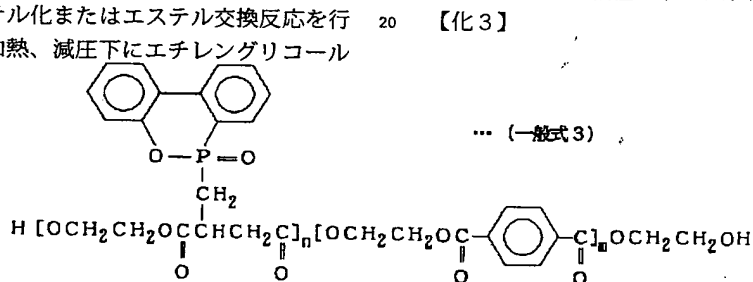
【請求項1】 構造式1で表される有機りん化合物、イタコン酸およびエチレングリコールを加熱下に反応させ、引き続き、加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら、重縮合させて得られた、主として一般式2で表される有機りん化合物を、特定のポリエステル製造過程の反応成分に添加して、共重縮合させる事を特徴とする難燃性ポリエステルの製造方法。



(但し、nの平均値は4以上である。)

【請求項2】 構造式1で表される有機りん化合物、イタコン酸およびエチレングリコールを加熱下に反応させ、引き続いて、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートを加えてエステル化またはエステル交換反応を行なわせ、その後で、加熱、減圧下にエチレングリコール

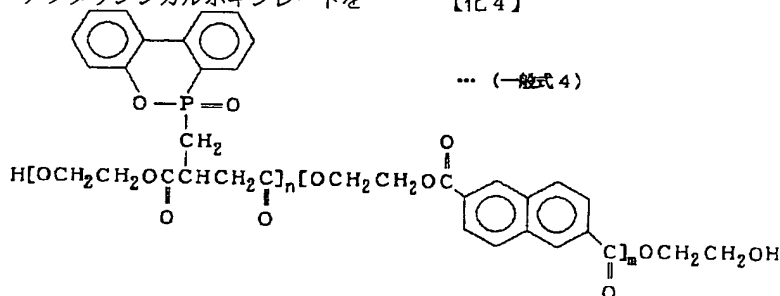
を除去しながら、共重縮合させて得られた、主として一般式3で表される有機りん化合物を、特定のポリエステルの製造過程の反応成分に添加して、共重縮合させる事を特徴とする難燃性ポリエステルの製造方法。



(但し、nおよびmの平均値の合計は4以上であり、nの平均値とmの平均値の間には、 $4n \geq m$ の関係がある。)

【請求項3】 構造式1で表される有機りん化合物、イタコン酸およびエチレングリコールを加熱下に反応させ、引き続いて、2,6-ジカルボキシナフタリンまたはジメチル-2,6-ナフタリンジカルボキシレート

を加えてエステル化またはエステル交換反応を行なわせ、その後で、加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら、共重縮合させて得られた、主として一般式4で表される有機りん化合物を、特定のポリエステルの製造過程の反応成分に添加して、共重縮合させる事を特徴とする難燃性ポリエステルの製造方法。



(但し、nおよびmの平均値の合計は4以上であり、nの平均値とmの平均値の間には、 $2n \geq m$ の関係がある。)

【請求項4】 前記特定のポリエステルがポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレン-2,6-ナフタリンジカルボキシレートである請求項1~3の各記載

の難燃性ポリエステルの製造方法。

【請求項5】 前記構造式1の有機りん化合物、イタコン酸、エチレングリコール及びテレフタル酸またはジメチルテレフタレートを一挙に反応させて同様に前記一般式3で示される有機りん化合物を生成する請求項2記載の難燃性ポリエステルの製造方法。

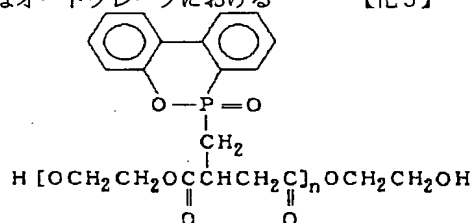


【請求項6】 前記構造式1の有機りん化合物、イタコン酸、エチレングリコール及び2, 6-ジカルボキシナフタリン又はジメチル-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートを一挙に反応させて同様にして前記一般式4で示される有機りん化合物を生成する請求項3記載の難燃性ポリエステル製造方法。

【請求項7】 前記一般式2の有機りん化合物が添加されるべき前記特定のポリエステル製造過程がポリエステル製造用のエステル交換機またはエステル化機における反応終了時であるか、あるいはオートクレーブにおける重縮合反応開始時である請求項1記載の難燃性ポリエステルの製造方法。

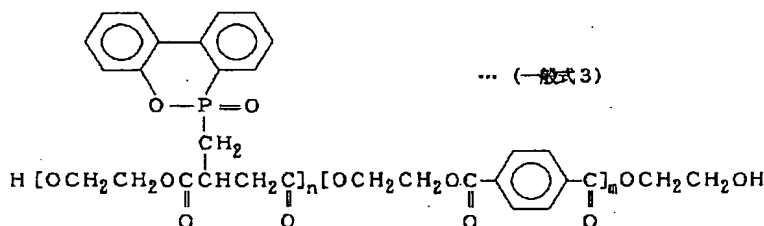
【請求項8】 前記一般式3の有機りん化合物が添加されるべき前記特定のポリエステル製造過程がポリエステル製造用のエステル交換機又はエステル化機における反応終了時であるか、あるいはオートクレーブにおける重縮合反応開始時である請求項2記載の難燃性ポリエステルの製造方法。

【請求項9】 前記一般式4の有機りん化合物が添加されるべき前記特定のポリエステル製造過程がポリエステル製造用のエステル交換機又はエステル化機における反応終了時であるか、あるいはオートクレーブにおける

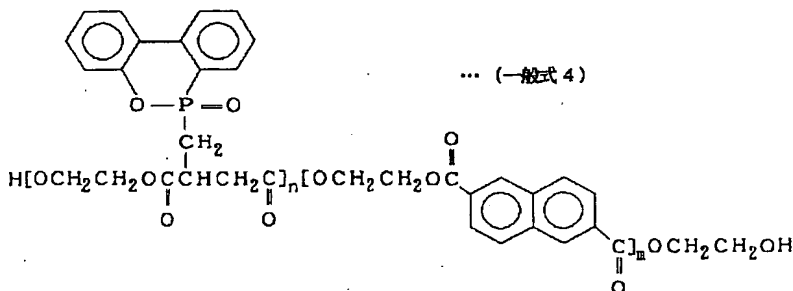


(但し、nの平均値は4以上である。)

【0003】



(但し、nおよびmの平均値の合計は4以上であり、nの平均値とmの平均値の間には、 $4n \geq m$ の関係がある。)



重縮合反応開始時である請求項3記載の難燃性ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性ポリエステルの製造方法に関する。さらに詳細には、主として一般式2、一般式3または一般式4で表わされる有機りん化合物（以下、一般式2、一般式3または一般式4と称する。）を、特定のポリエステル、すなわち、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートの製造過程で添加して、共重縮合させる事を特徴とする難燃性ポリエステル、すなわち、難燃性のポリエチレンテレフタレートまたは難燃性のポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートの製造方法に関する。なお、本発明においては、特定のポリエステルの製造過程をポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートであると定義し、難燃性ポリエステルの製造過程を難燃性のポリエチレンテレフタレートまたは難燃性のポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートであると定義する。

【0002】

【化5】

... (一般式2)

【化6】

... (一般式3)

【0004】

【化7】

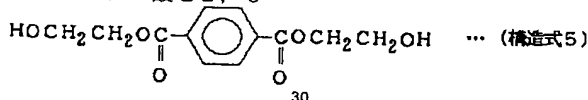
... (一般式4)

(但し、 $n$ および $m$ の平均値の合計は4以上であり、 $n$ の平均値と $m$ の平均値の間には、 $2n \geq m$ の関係がある。)

#### 【0005】

【従来の技術】本発明において称するポリエステルの一つは、通常ポリエチレンテレフタレート（PET）と称されていて、合成繊維または種々の成形品の材料として広く知られ、また利用されている。この合成繊維は大きな強度、高い耐熱性、高いヤング率、優れた染色性、優れた風合いまたは優れた耐久性などの繊維としての良い特性を備えているので、衣料はもとより、寝具、インテリアまたはタイヤコードなどの用途にも利用されている。成形品としては、ポリエチレンテレフタレートの優れた透明性、優れた耐熱性または優れた機械的強度などの特性を活かして、写真用フィルム、ボトルまたは機械部品などの用途に応用されている。そして、このような幅広い用途の拡大に伴って、ポリエステルの製造コストも次第に引き下げられて、今では、最も一般的で、大規模な生産量を誇る化成品の一つに成長している。

【0006】他の一つはエチレングリコールと2, 6-ジカルボキシナフタリン（2, 6-ナフタリンジカルボン酸）との重縮合体であって、一般にはポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレート（PEN）と称されている。これはさらに大きな強度、高い耐熱性または優れた寸法安定性が認められて、最近、フィルムや成形品などの材料として実用化された。これは、本質的にはポリエチレンテレフタレートのテレフタル酸を2, 6-



通常のポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートの製造方法は、結晶化促進剤として、若干の柔軟な構造をもったジオール成分が添加される事はあるが、本質的には、前者のテレフタル酸が2, 6-ジカルボキシナフタリンに代わっただけであり、ポリエチレンテレフタレートと殆ど同様の方法で製造されている。

【0009】なお、本発明において称する「ポリエステルの製造過程」とは、ポリエステルの製造において使用されるエステル交換機またはエステル化機から始まり、オートクレーブと称されている重縮合機で終わる化学的または物理的な全過程である。また、最近ではポリエステルが連続的な方法でも製造されているが、その原理は全く同様であるので、その場合にもエステル交換またはエステル化から始まり、重縮合で終わるポリエステルの製造の全過程である。

【0010】難燃性ポリエステルは昭和45年（1970年）頃から始まった合成繊維の難燃化の要求に応ずるために広く検討され、幾多の変遷の末に現在の共重縮合型の難燃性ポリエステルが完成されたものである。

【0011】難燃性のポリエチレンテレフタレートにつ

ージカルボキシナフタリンに代えただけの構造であって、ポリエステルといえば、一般には前者を指すものではあるが、本発明は両者ともに、効果的に適用されるので、本発明では前二者を同じポリエステルの範囲に包含する。

【0007】通常のポリエチレンテレフタレートは、大別して、次の二つの方法で製造されている。その一つは、今ではエステル交換法と称されている古くからの方法であり、まずエステル交換機と称されている反応機にジメチルテレフタレート（DMTまたはテレフタル酸ジメチルと称される。）および過剰量のエチレングリコールを仕込み、触媒の存在下に加熱反応させて、主として構造式5で表わされるテレフタル酸のエチレングリコールジエステル（以下、構造式5と称する。）を生成させてから、次にオートクレーブと称されている重縮合機に生成物を移して、加熱、減圧下に重縮合反応を進行させ、最後にオートクレーブ内の高粘度の生成物を窒素ガス圧で排出して製造する方法である。他の一つは、比較的新しい方法であり、まずエステル化機と称されている反応機にテレフタル酸および過剰量のエチレングリコールを仕込み、触媒の存在下に、大気圧ないしは加圧下に加熱反応させて、構造式5を生成させてから、次にポリエステル製造用オートクレーブに生成物を移して、以後、前方法と同様にして製造するものである。

#### 【0008】

#### 【化8】

いては、特開昭52-47891号公報、同52-91878号公報、同52-97981号公報および同52-98089号公報などに記載されているように、従来から使用されて来た難燃剤としては、構造式1で表される有機りん化合物（以下、構造式1と称する。）、イタコン酸およびエチレングリコールを加熱反応させて得られる主として構造式6で示される有機りん化合物（以下、構造式6と称する。）のエチレングリコール溶液が一般的で、これを前記のポリエステルの製造過程で添加して、共重縮合反応させる事により難燃性ポリエステルが製造されている。そして、構造式6のエチレングリコール溶液は仕上げられる難燃性ポリエステルのりん含量が0.3ないし1.0%になるように添加され、共重縮合されている。

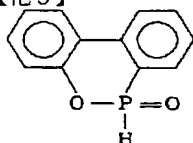
【0012】難燃性のポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートについても、特開平7-97436号公報に記載されているように、通常、構造式6のエチレングリコール溶液が難燃剤として使用されていて、前者とまったく、同様の方法で製造されている。

【0013】そして、難燃剤としての構造式6はポリエ

ステルと容易に共重縮合される特性を有しているの、これを使用した難燃性ポリエステルはポリエステルの製造過程でこの難燃剤を添加すればよく、通常のポリエステルと同じく、条件の変更なしで共重縮合して、製造される利点を有している。また、ポリエステルの製造過程でこれらの共重縮合型の難燃剤が添加されるのに最も好ましい時期は、エステル交換機またはエステル化機における反応終了時点、もしくはオートクレーブにおける反応開始時点であると言われている。

【0014】

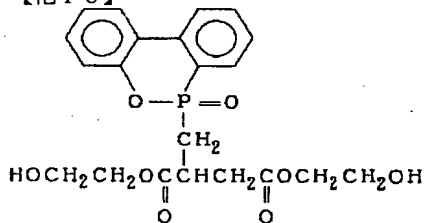
【化9】



… (構造式1)

【0015】

【化10】



… (構造式6)

【0016】

【発明が解決しようとする課題】 構造式6は単離すれば取り扱いの困難な極めて粘度の高い液体であって、これを主成分とした従来の難燃剤は通常、エチレングリコールの溶液として製造され、輸送され、貯蔵され、そして使用されている。しかも、この溶液は相当量のエチレングリコールを含有しているにもかかわらず、まだ相当に粘度の高い液体であるので、その取り扱いに際しては50℃以上に加熱して粘度を低下させる必要がある。また、消防法では危険物の第四類、第三石油類に指定されているので、輸送、貯蔵および取り扱いに際しては消防法の規制に従わなければならない、面倒が多い。さらに、この難燃剤のりん含量は4ないし5%と低いために、りん単位当たりの輸送コストも無視する事が出来ない。

【0017】 本発明の第一の目的は、構造式6のエチレングリコール溶液を加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら、重縮合反応させた生成物である高いりん含量と高い軟化点を持った一般式2を難燃剤として使用する事によって、構造式6が有していたポリエステルとの優れた共重縮合性の利点を維持しつつ、従来の液体難燃剤の欠点であった、その輸送、貯蔵および取り扱い性を改善して、難燃性ポリエステルの製造を効率化する事である。また、一般式3または一般式4についても同様である。

【0018】 第二の目的は、従来の液体難燃剤に含有さ

れていた余剰量のエチレングリコールが除去された、りん含量の高い固体の難燃剤を使用する事によって、ポリエステルの製造におけるバッチ当たりの生産量の増大とバッチ当たりに要する共重縮合時間の短縮によって、難燃性ポリエステルの生産性を向上させる事である。

【0019】

【課題を解決するための手段】 本発明に従って、構造式1で示される有機りん化合物、イタコン酸およびエチレングリコールを加熱下に反応させ、引き続き、加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら重縮合させて得られた、主として一般式2で表わされる有機りん化合物を、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートから選ばれるポリエステルの製造過程に添加して、共重縮合させることよりなる難燃性ポリエステルの製造方法が提供される。

【0020】 また本発明の別の局面によれば、構造式1で表される有機りん化合物、イタコン酸およびエチレングリコールを加熱下に反応させ、引き続いて、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートを加えてエステル化またはエステル交換反応を行なわせ、その後で、加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら、共重縮合させて得られた、主として一般式3で表される有機りん化合物を、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートから選ばれるポリエステルの製造過程に添加して、共重縮合させることによりなる難燃性ポリエステルの製造方法が提供される。

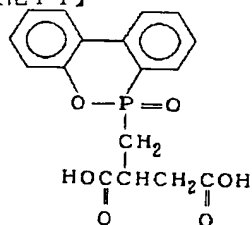
【0021】 また本発明の更に別の局面によれば、構造式1で表される有機りん化合物、イタコン酸およびエチレングリコールを加熱下に反応させ、引き続いて、2, 6-ジカルボキシナフタリンまたはジメチル-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートを加えてエステル化またはエステル交換反応を行なわせ、その後で、加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら、共重縮合させて得られた、主として一般式4で表される有機りん化合物を、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートから選ばれるポリエステルの製造過程に添加して、共重縮合させることよりなる難燃性ポリエステルの製造方法を提供される。

【0022】 構造式1は通常、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイドと称されていて、融点が117℃の白色固体である。これは、2-ヒドロキシビフェニルと三塩化りんとを原料として製造されていて、高分子化合物の安定剤または難燃剤の原料としての用途を有している。また、これはイタコン酸と付加反応して、構造式7で表される有機りん化合物（以下、構造式7と称する。）を生成する事が知られている。そして、構造式7は原理的には構

造式 6 と同様にポリエステル製の難燃剤として、使用されるはずであるが、その精製が困難な事と製造に若干の問題があるので、現在は殆ど使用されていない。

【0023】

【化 11】



... (構造式 7)

一般式 1 とイタコン酸との付加は発熱反応であって、120 ないし 130℃ で円滑に進行する。しかし、構造式 7 は 200℃ 付近にその融点を有していて、反応に最も好ましい温度下では反応中に構造式 7 が析出するから、構造式 1 とイタコン酸との付加反応は溶媒が存在しなければ円滑に行う事が出来ない。従って、構造式 1 とイタコン酸との付加反応は通常、エチレングリコールの存在下に行なわれ、一挙に構造式 7 がエステル化されて構造式 6 にまで誘導される。ここで使用されるエチレングリコールは反応混合物の粘度を低下させる目的もあって、構造式 6 の理論量に対して 2.5 ないし 3.5 倍量である。なお、その使用量は本発明に係る難燃剤である一般式 2 の理論量に対してならば 5 ないし 7 倍量に相当している。構造式 6 のエチレングリコール溶液は構造式 1、イタコン酸およびエチレングリコールを約 120 から 200℃ で 5 ないし 10 時間反応させて、製造されている。通常、得られる生成物は構造式 6 の 60% 以下のエチレングリコール溶液である。

【0024】ゆえに、このようにして仕上げられた、従来の液体難燃剤のりん含量は低く、難燃性ポリエステルの製造に際しては最後には除去されるべき、過剰のエチレングリコールを伴ったより多量の難燃剤を仕込まなければならなかった。これは、通常、オートクレーブの容積効率を低下させる要因でもあったし、難燃剤に含有されている余分なエチレングリコールを除去する必要があるため、共重縮合反応に要する時間を遅延させる要素にもなっていた。

【0025】しかるに、構造式 6 のエチレングリコール溶液を加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら、重縮合反応させて得られる一般式 2 からなるりん含有難燃剤は比較的の高い軟化点を有した固体であり、そのりん含量も 8.3% と高いのが特徴であり、この難燃剤を難燃性ポリエステルの製造に使用した時には従来方法に比べて、オートクレーブのスペースを無用に占有する事が無いのでバッチ当たりの難燃性ポリエステルの製造量が増加させられ、また余分なエチレングリコールの除去に必要な時間も短縮される。従って、難燃性ポリエステルの生産性は向上する。

【0026】構造式 6 のエチレングリコール溶液にテレフタル酸またはジメチルテレフタレートさらに必要ならばエチレングリコールを加えて、エステル化またはエステル交換反応を行なわせた後で、エチレングリコールを除去しながら、共重縮合反応させて、本発明に係る難燃剤の一つである一般式 3 を製造する事が出来る。当然の事ではあるが、一般式 3 のテレフタル酸の成分が増大するほど難燃剤中のりん含量は低下する。しかし、既にテレフタル酸を共重縮合した難燃剤を多量に必要とするだけであって、これを使用しても難燃性ポリエステルの生産性の低下は見られない。従って、この一般式 3 からなる難燃剤も一般式 2 からなる難燃剤と同様にポリエステルの製造過程で添加されて、難燃性ポリエステルのより効率的に製造する目的に使用する事が出来る。

【0027】また、構造式 6 のエチレングリコール溶液に 2, 6-ジカルボキシナフタリンまたはジメチル-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートさらに必要ならばエチレングリコールを加えて、前者と同様に共重縮合させれば、一般式 4 からなる難燃剤が製造される。そして、一般式 4 も一般式 3 と同じ目的を有していて、難燃性ポリエステルの製造に使用する事が出来る。

【0028】通常、一般式 3 は難燃性のポリエチレンテレフタレートに、一般式 4 は難燃性のポリエチレン-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートにそれぞれ使用されるのが最も好ましいが、本発明においては、その限定は必要でない。

【0029】一般式 2、一般式 3 および一般式 4 はいずれも軟化点の高いガラス状の固体であって、消防法の危険物には該当せず、その輸送、貯蔵および取り扱いにおいては、極めて安全でもあり、簡便でもある。

【0030】構造式 6 のエチレングリコール溶液を加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら、重縮合反応を行なわせて一般式 2 を製造するとき、触媒が存在すれば、反応が加速され、反応時間の短縮と同時に、一般式 2 の分子量を増大させる事が出来る。この事は一般式 3 または一般式 4 を製造するときにも同様に言える事である。

【0031】一般に、ポリエステルの重縮合反応の触媒としては、三酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、酢酸カルシウム、酢酸コバルト、酢酸マンガンまたは酢酸亜鉛などの金属触媒が二種以上混合されて、使用される事が多い。幸いにも、一般式 2、一般式 3 および一般式 4 の製造に際してもポリエステル製造時に使用されているすべての触媒が有効であるので、同じ種類の触媒を使用していれば、難燃性ポリエステルの製造に際して、弊害の生じる懸念は少ない。

【0032】構造式 6 のエチレングリコール溶液を加熱して、反応機内を減圧にすればエチレングリコールが沸騰して系外に除去される。エチレングリコールの除去に伴って、化学量論的な平衡はずれ、その修正行動とし

て、構造式 6 は自己縮合して、さらにエチレングリコールを生成する。生成したエチレングリコールもあわせて除去すれば、重縮合反応がすすんで分子量が増大し、一般式 2 からなる難燃剤を生成する。この時の最終反応条件としては温度が 200 ないし 250℃、真空度が 0.01 ないし 3 Torr として反応時間が 3 ないし 20 時間である。

【0033】ここで触媒が存在すれば、重縮合反応に要する時間は短縮され、より分子量の大きな一般式 2 が得られる。実際に使用される触媒としては、 $Sb_2O_3 - (AcO)_2Ca$  系、 $Sb_2O_3 - (AcO)_2Mn$  系、 $Sb_2O_3 - (AcO)_2Co$  系、 $Sb_2O_3 - (AcO)_2Zn$  系、 $GeO_2 - (AcO)_2Ca$  系、 $GeO_2 - (AcO)_2Mn$  系、 $GeO_2 - (AcO)_2Co$  系または  $GeO_2 - (AcO)_2Zn$  系などが挙げられるが、この他にも、ポリエステルを重縮合時に使用される触媒のすべてが使用され得る。

【0034】また、構造式 6 のエチレングリコール溶液にたとえば、ジメチルテレフタレートおよび  $Sb_2O_3 - (AcO)_2Zn$  系の触媒、さらに必要ならばエチレングリコールを加えて、混合物を約 200℃ にすれば、ジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換反応が進行してメタノールを生成する。メタノールは生成と同時に反応機外に留出される。メタノールの生成が終了したら、反応機内を減圧にしてエチレングリコールを除去しながら、共重縮合反応を進める。最終反応条件は一般式 2 と同様であり、一般式 3 からなる軟化点の高いりん含有難燃剤が製造される。

【0035】さらに、構造式 1、イタコン酸エチレングリコールおよびテレフタル酸またはジメチルテレフタレートを一挙に反応させて、一般式 3 を製造する事も可能であり、これも本発明の範囲に包含される。一般式 4 の製造についても、一般式 3 の製造で使用したジメチルテレフタレートをジメチル-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートに代えれば、前者と相似的に行なわれる。

【0036】一般式 2 の n の平均値および一般式 3 または一般式 4 の n と m の平均値の合計は 4 以上である。これらの平均値または平均値の合計が 4 未満であれば一般式 2、一般式 3 および一般式 4 からなる難燃剤の軟化点は十分に高くはならず、その輸送ないしは貯蔵中にプロッキングをおこして、塊状化し、取り扱いの困難な状態に変化するので好ましくない。一般式 2 の n の平均値および一般式 3 または一般式 4 の n と m の平均値の合計はより好ましくは 6 以上、さらに好ましくは 10 以上である。そして、一般式 2 の n の平均値および一般式 3 または一般式 4 の n と m の平均値の合計には上限を設ける必要はなく、通常の合成方法で得られる最も高い数値の生成物であっても、本発明の目的には何の支障もなく使用できる。ちなみに、通常の合成方法で得られた一般式 2 の n の平均値の最高は約 40 であり、一般式 3

または一般式 4 の n と m の平均値の合計の最高は約 90 であった。

【0037】また、一般式 3 の n と m との間には  $4n \geq m$  の関係があり、一般式 4 の n と m との間には  $2n \geq m$  の関係がある。これらの関係は余りにも難燃剤のりん含量が少なくなれば、本発明の目的とする難燃性ポリエステル製造の効率化が損なわれる配慮から、設けられた制限であって、効率化の目的を多少でも犠牲にする事が出来るならば、この制限の範囲外であっても、本発明と同様に難燃性ポリエステルは円滑に製造される。

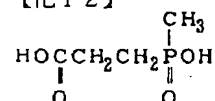
【0038】従来、難燃性のポリエチレンテレフタレートは、構造式 5 と構造式 6 のエチレングリコール溶液とを混合して、オートクレーブ中で加熱、減圧下にエチレングリコールを除去しながら、共重縮合させて製造されている。なお、重縮合反応のための触媒は予め構造式 5 を調製する際に添加されているのが一般的であって、共重縮合時にあらためて触媒が添加される事は少ない。共重縮合反応は温度が 260 ないし 295℃、真空度が 0.01 ないし 3 Torr の条件下で行なわれ、反応機の攪拌トルクの増大を見ながら反応の終点が決められている。一般に、使用される難燃剤は要求される難燃性の程度によって、難燃性のポリエチレンテレフタレート中のりん含量が 0.3 ないし 1.0% に仕上がるようにその添加量が調節されている。

【0039】しかるに、本発明の一般式 2、一般式 3 または一般式 4 を難燃剤として使用しても従来の方法と全く同様にして、難燃性ポリエステルを製造する事が出来る。すなわち、構造式 5 またはジ(ヒドロキシエチル)-2, 6-ナフタリンジカルボキシレートに必要量の一般式 2、一般式 3 または一般式 4 を添加して、通常のポリエステルの製造方法と同様に共重縮合させて、難燃性ポリエステルが製造される。仕上げられた難燃性ポリエステルはりん含量が一定であれば、構造式 6 を難燃剤として使用した従来方法でも、一般式 2、一般式 3 または一般式 4 を使用した本発明方法でも、いかなる分析手段を駆使しても全く区別する事が出来ない。これは、一般式 2、一般式 3 または一般式 4 がポリエステルの製造過程で解重合またはエステル交換反応によってポリエステル中に再配列されるためであると理解される。

【0040】ポリエステルの共重合型のりん含有難燃剤としては、従来、構造式 6 の他にも構造式 8 または構造式 9 で表わされる有機りん化合物が知られている。

【0041】

【化 12】



--- (構造式 8)

【0042】

【化 13】



(但し、 $\phi$ はフェニル基を示す。)これらの、有機りん化合物も一般式2、一般式3または一般式4が持っているポリエステルとの優れた共重合性を損なわない範囲内  
10 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50

【0043】さらに、他のエステル形成性の有機化合物を共重合縮合させて得られる、通常、改質ポリエステルと称されているものにも本発明に係る難燃剤が使用されて、同様に難燃性ポリエステルを製造する事が出来る。

【0044】

【実施例】本発明をさらに明確にするために、本発明に係る難燃剤の製造例、本発明の実施例および比較例を挙げて説明する。なお、例中の%は特にことわらない限り重量%を表すものとする。

#### 製造例 1

かきまぜ機、温度計、ガス吹き込み口および蒸留口の付いた内容積3,000ミリリットルの硬質ガラス製四つ口フラスコに9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド(構造式1)1,297グラム(6モル)とエチレングリコール1,241グラム(6×3.33モル)とを仕込み、フラスコを加熱した。内容物の温度が100℃になった  
20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50

【0045】これに、三酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )0.25グラムおよび酢酸亜鉛( $(\text{AcO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )0.22グラムを含むエチレングリコール10

0グラムを加え、フラスコ内を200℃に保ちながら、フラスコ内の減圧度を次第に高めて、エチレングリコールが円滑に留出するように調節しながら、1 Torr以下の真空にした。ここで、温度を220℃まで上昇させ、継続してエチレングリコールを留出させた。約5時間後、エチレングリコールの留出が極端に減少したので、反応の終点とみなした。フラスコ内容物を窒素ガスで少し加圧しながら、ステンレススチール製のバットに流しだして、固化させた。これは一般式2であり、淡黄色の透明なガラス状固体であった。また、この軟化点は92℃、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した平均分子量は6,800そしてりん含量は8.31%であった。従って、一般式2のnの平均値は18.1に相当していた。

【0046】なお、GPCでの分子量測定において、この生成物は低分子領域で正規分布に離反している部分を若干量含有していた。それは構造式7の酸無水物または構造式7とエチレングリコールとの環状エステルなどの存在ではないかと推理される。ゆえに本来ならば、生成物は「主として一般式2で表される有機りん化合物」と表現されるのがより妥当である。

#### 製造例 2

製造例1と同じ、内容積3,000ミリリットルの四つ口フラスコに9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド864.7グラム(4モル)とエチレングリコール826.7グラム(4×3.33モル)を仕込みフラスコを加熱した。温度が100℃になって、内容物が溶解したのでかきまぜながら、イタコン酸530.7グラム(4×1.02モル)を添加し、製造例1と同様にして、構造式6のエチレングリコール溶液を調製した。

【0047】次いで、これにジメチルテレフタレート776グラムおよび三酸化アンチモン0.25グラムと酢酸亜鉛0.22グラムを含有したエチレングリコール溶液100グラムを添加した。フラスコを加熱して内容物の温度が130℃になって、内容物が溶解したので、かきまぜながら、さらに加熱し続けた。内容物の温度が150ないし200℃で反応によって生成するメタノールが円滑に除去されるように、フラスコの加熱と減圧度を調節した。メタノールの生成が終わったら、200℃で次第にフラスコ内の減圧度を上げこんどは、エチレングリコールが除去されるようにした。最後は、フラスコ内を1 Torr以下の真空にして、フラスコ内の沸騰状態を見ながら、次第に温度を上昇させて220℃になったら、その温度で5時間共重合縮合反応を続けた。そこでエチレングリコールが殆ど留出しなくなったので反応の終了とみなした。内容物を弱い窒素圧でステンレススチール製のバットに排出し、冷却、固化させた。生成物は一般式3であり、わずかに黄色味をおびたガラス状の固体であった。その軟化点は88℃、平均分子量は9,80

0そしてりん含量は5.48%であった。従って、一般式3のnとmの平均値の合計は34.8に相当し、 $n=m$ であった。

#### 製造例3

製造例1と同じ、内容積3,000ミリリットルの四つ口フラスコに9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド605.3グラム(2.8モル)およびエチレングリコール868グラム(2.8×5モル)を仕込み、フラスコを加熱した。内容物の温度が100℃になったら内容物が溶解したので、かきまぜながら、イタコン酸368.7グラム(2.8×1.012モル)を添加した。製造例1の構造式6の製造方法と同じ要領で構造式6のエチレングリコール溶液を得た。

【0048】ここで、ジメチルテレフタレート1,631.2グラム(2.8×3モル)および三酸化アンチモン0.35グラムと酢酸亜鉛0.61グラムを含有したエチレングリコール溶液300グラムを添加した。フラスコ内容物を150ないし200℃にしたときにメタノールが円滑に留出するように、加熱と減圧度を調節して、エステル交換反応を完結させた。続いてこの温度を維持しながらフラスコ内の減圧度を徐々に高めながら、エチレングリコールを除去して、共重縮合反応を進行させた。反応の終了までには、1 Torr 以下の真空下、反応温度が220℃で5時間を要した。この生成物は一般式3であって、軟化点は83.5℃、りん含量は3.25%そして平均分子量は10,500であった。ゆえに、一般式3のnとmの平均値の合計は44.3に相当し、 $3n=m$ であった。

#### 製造例4

製造例1と同じ、内容積3,000ミリリットルの四つ口フラスコに9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド562.1グラム(2.6モル)およびエチレングリコール870.0グラム(2.6×5.4モル)を仕込み、フラスコを加熱した。約90℃でフラスコ内容物が溶解したので、かきまぜながら、イタコン酸342.4グラム(2.6×1.012モル)を添加した。製造例1と同様に、構造式6のエチレングリコール溶液を得た。

【0049】ここで、ジメチルテレフタレート2019.6グラム(2.6×4モル)および三酸化アンチモン0.35グラムと酢酸亜鉛0.61グラムを含有したエチレングリコール溶液300グラムを添加して、以後、製造例3と同様に、一般式3が得られた。生成物の軟化点は83℃、りん含量は2.72%そして平均分子量は11,300であった。ゆえに、一般式3のnとmの平均値の合計は49.6に相当し、 $4n=m$ であった。

#### 製造例5

製造例1と同じ、内容積3,000ミリリットルの四つ

口フラスコを使って、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド864.7グラム(4モル)、エチレングリコール826.7グラム(4×3.33モル)およびイタコン酸530.7グラム(4×1.02モル)から、製造例2と全く同様にして、構造式6のエチレングリコール溶液を得た。

【0050】これにジメチル-2,6-ナフタリンジカルボキシレート977グラム(4モル)と三酸化アンチモン0.5グラムおよび酢酸亜鉛0.87グラムを含有したエチレングリコール溶液100グラムを加えて、再び、製造例2と同じ要領で一般式4に相当する有機りん化合物が得られた。これは黄色味をおびたガラス状固体であって、軟化点は96℃、りん含量は5.02%そして平均分子量は10,500であった。ゆえに、nとmの平均値の合計は34.0に相当し、 $n=m$ であった。

#### 実施例1

かきまぜ機、温度計、ガス吹き込み口および精留塔の付いた内容積3,000ミリリットルの硬質ガラス製の四つ口フラスコにジメチルテレフタレート1,552グラム(8モル)、エチレングリコール1,141グラム(8×2.3モル)、三酸化アンチモン0.12グラムおよび酢酸亜鉛0.35グラムを仕込みフラスコを加熱した。130℃で内容物が溶解したのでかきまぜながら、フラスコをさらに加熱した。反応によって精留塔の頂部からメタノールが留出したので、メタノールだけが除去されるようにした。反応の進行に伴って内容物の温度は上昇して、約230℃に至ってメタノールの留出が停止したので、反応の終了とみなした。これは構造式5のエチレングリコール溶液である。

【0051】この全量と製造例1の生成物である一般式2の130グラムとを内容積3,000ミリリットルのポリエステル重合用のオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブを加熱して内容物の温度を上昇させるとともに、オートクレーブ内の圧力を徐々に減じてエチレングリコールが円滑に除去されるようにした。最終反応条件として、圧力が0.1 Torr、温度が270℃そして時間が45分で反応を完結した。得られた難燃性ポリエステルの固有粘度は0.61であり、りん含量は0.64%であった。

#### 実施例2

実施例1と全く同様にして得られた構造式5のエチレングリコール溶液に、製造例2で得られた一般式3の $n=m$ である生成物200グラムを加え、再び実施例1と同様に難燃性ポリエステルを得た。これは固有粘度が0.61であり、りん含量が0.62%であった。

#### 実施例3

実施例1と全く同様にして得られた構造式5のエチレングリコール溶液に、製造例3で得られた一般式3の $3n=m$ である生成物370グラムを加え、再び実施例1と

同様にして難燃性ポリエステルを得た。これは固有粘度が 0.62 であり、りん含量が 0.62% であった。

#### 実施例 4

実施例 1 と全く同様にして得られた構造式 5 のエチレングリコール溶液に、製造例 4 で得られた一般式 3 の  $4n = m$  である生成物 460 グラムを加え、再び実施例 1 と同様にして難燃性ポリエステルを得た。これは固有粘度が 0.60 であり、りん含量が 0.62% であった。

#### 実施例 5

製造例 1 とおなじ内容積 3,000 ミリリットルの四つ口フラスコにジメチル-2,6-ナフタリンジカルボキシレート 1,586 グラム (6.5 グラム)、エチレングリコール 967 グラム、0.35 グラムおよび三酸化アンチモン 0.38 グラムを仕込み、フラスコを加熱した。温度が 160℃ に達して、内容物が溶解したので、かきまぜ始めた。ただちに、メタノールが留出するので、これを除去しながら次第に温度を上げて、230℃ でメタノールの留出が終わり反応を完結した。生成物は主として、ジ(ヒドロキシエチル)-2,6-ナフタリンジカルボキシレートである。

【0052】上記生成物の全量、製造例 1 で得られた一般式 2 を 130 グラム、テトラエチレングリコール 45 グラム (0.232 モル) およびトリメチルフォスフェート 0.33 グラムを内容積 3,000 ミリリットルのポリエステル製造用のオートクレーブに仕込み、オートクレーブを加熱して、内容物の温度を次第に上昇させるとともに、オートクレーブの内圧を次第に減じて、エチレングリコールを除去する。反応の最終条件は温度が 285℃、圧力が 0.1 Torr として時間が 40 分であ

#### 実施例 6

実施例 5 と全く同様にして主として、ジ(ヒドロキシエチル)-2,6-ナフタリンジカルボキシレートからなる生成物を得た。

【0053】この生成物の全量、製造例 5 で得られた一般式 4 ( $n = m$ ) を 225 グラム、テトラエチレングリコール 45 グラムおよびトリメチルフォスフェート 0.33 グラムをオートクレーブに仕込み、再び、実施例 5 と同様にして、難燃性ポリエステルを得た。この固有粘度は 0.39 であり、りん含量は 0.61% であった。

#### 比較例 1

実施例 1 で使用した 130 グラムの一般式 2 の代わりに、構造式 6 のエチレングリコール溶液 (りん含量: 4.5%) を 240 グラム使用した以外は実施例 1 と殆ど同様にして難燃性ポリエステルを得た。反応終了時間は 65 分を要した。その固有粘度は 0.61 であり、りん含量は 0.63% であった。

#### 比較例 2

実施例 5 で使用した 130 グラムの一般式 2 の代わりに、構造式 6 のエチレングリコール溶液 (りん含量: 4.5%) を 240 グラム使用した以外は実施例 5 と殆ど同様にして難燃性ポリエステルを得た。反応終了時間は 60 分を要した。その固有粘度は 0.40 であり、りん含量は 0.62% であった。

#### 実施例 7

実施例 1 ないし実施例 6 および比較例 1 ないし比較例 2 で得られた、難燃性ポリエステル、りんを含有しない通常のポリエチレンテレフタレート (PET) および通常のポリエチレン-2,6-ナフタリンジカルボキシレート (PEN) を常法により、紡糸延伸して得た糸をメリヤス編みにして、その 1 グラムを長さ 10 センチメートルの針金コイルに入れた。これを 45 度の角度に保持して、下端から点火した。炎を外して、試料が消化した場合には再度点火を繰り返して、試料の全部を燃焼するに要した点火の回数を測定した。一つのサンプルについて、同じ測定を 5 回ずつ行なって難燃性の評価とした。その結果を表 1 に示す。

【0054】

【表 1】



表

	固有粘度	りん含量 (%)	難燃性 (回)
実施例 1	0. 6 1	0. 6 4	4 ~ 5
" 2	0. 6 1	0. 6 2	4 ~ 5
" 3	0. 6 2	0. 6 2	4 ~ 5
" 4	0. 6 0	0. 6 2	4 ~ 5
" 5	0. 4 0	0. 6 2	4 ~ 5
" 6	0. 3 9	0. 6 1	4 ~ 5
比較例 1	0. 6 1	0. 6 3	4 ~ 5
" 2	0. 4 0	0. 6 2	4 ~ 5
PET	0. 6 0	0. 0 0	1 ~ 2
PEN	0. 3 9	0. 0 0	1 ~ 2

【0055】

【発明の効果】実施例 7 の難燃性の評価結果から、実施例 1 ないし実施例 6 の本発明方法による難燃性ポリエステルも比較例 1 および比較例 2 の従来方法による難燃性ポリエステルも難燃性ポリマーとして性能的に同等であった。

【0056】また、製造方法の効果として、難燃性ポリ

エステルの製造のため高いりん含量と高い軟化点を有するガラス状固体である一般式 (2)、(3) 及び (4) を難燃剤成分として使用することにより、その輸送、貯蔵、取り扱い性が改良され、更に難燃性ポリエステルの製造におけるバッチ当たりの生産量の増大とバッチ当たりに要する重縮合時間の短縮によって、難燃性ポリエステルの生産性を向上させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 住友 浩

滋賀県守山市下之郷町657番1号 株式会社  
三光開発科学研究所内

**THIS PAGE LEFT BLANK**